File 351:Derwent WPI 1963-2004/UD, UM &UP=200478 (c) 2004 Thomson Derwent *File 351: For more current information, include File 331 in your search. Enter HELP NEWS 331 for details. Set Items Description ? S PN=SU 1177297 1 AN, PN=SU 1177297 S1 ? T 1/3, AB/1 1/3,AB/1DIALOG(R) File 351: Derwent WPI (c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv. 004577505 WPI Acc No: 1986-080849/*198612* XRAM Acc No: C86-034689 Prepn. of aminoethyl-aziridine - by sulpho-esterification of beta-aminoethyl ethanolamine and subsequent treatment with aq. alkali soln. Patent Assignee: AS BASH BR CHEM INS (ABAS-R); TOPCHIEV PETROCHEM SYNTH (TOPE) Inventor: BOKSHA L F; GEMBITSKII P A; TOLSTIKOV G A Number of Countries: 001 Number of Patents: 001 Patent Family: Kind Date Applicat No Kind Date Week Patent No 19850907 SU 3558086 19830228 198612 B SU 1177297 Α Α Priority Applications (No Type Date): SU 3558086 A 19830228 Patent Details: Filing Notes Patent No Kind Lan Pg Main IPC SU 1177297 Α Abstract (Basic): SU 1177297 A 1-(2-aminoethyl)aziridine of formula (I) is prepd. by obtd. sulphoester with aq. alkali soln. Sulphoesterification is

sulpho-esterifying beta-aminoethyl-ethanol-amine (II) and treatment of conducted at molar ratio of (II) and H2SO4 of 1:(2-2.5) and and prod. is added at 0-10 deg.C to 50-55% aq. soln. of Salt of beta-aminoethylethanolamine is then subjected to cyclisation with 50-55% aq. soln. of NaOH, at 140-160 deg. C, at rate equal to rate of distn. of prod. (I). Tests show that yield of (I) is increased by using proposed

method, to 70-80%. USE/ADVANTAGE - (I) is used as intermediate in synthesis of polyethyleneimine. Increased yield, simplified technology and improved work safety conditions. Bul.33/7.9.85

Dwa.0/0

THIS PAGE BLANK (USPTO)

604 C 07 D 203/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НОМИТЕТ СССР ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТНРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Н АВТОРСНОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21)3558086/23-04

(22) 28.02.83

(46) 07.09.85. Bion. № 33

(72) П.А. Генбицкий, Г.А. Толстиков, И.Ф. Бокша, Д.С. Мук, У.М. Джевилев, С.С. Шаванов, Е.В. Шурунов и В.П. Крипоногов

(71) Виститут химии Вашкирского фоннала АВ СССР и Пиститут нефтехинического спитела им. А.В.Топчиела (53) 547,74,07(088,8)

(56) Jones G.D., Langsjoen A., Neumann M., Neumann M., Neumann C. Lomlefer J. The polymerization of ethylenimine. J. Org. Chem., 1944, v. 9, F.2, p. 125-147. С54) (57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1-(2-АПИ-ПОЭТИГ) АЗИРИДИНА формулы

CH, N-CH, -CH, NH,

сульфоэтерификацией д-аминоэтинэтаноламина с последующей обработкой попученного сунъфорфира – д-аминоэтпиэтановамина подным раствором щеночи, отличающийся тем, что, с ценью понышения пыходацеленого продукта, упрощения технологии и повышения беторасности процесса, суньфоэтери/можнию педуу при монириом соотномении / д-аминоэтии этаноламина и серной кислоты равном 1: (2-2,5) с последующим прибавлением при 0-10°C полученного супъфорфира к 50-55%-ному воднову едкому кали и циклизацией калиеной солиртаминоэтинутанопазаца 50-557-яны водным едким натром при 140-160°C со скоростью, ранной скорости отгонки ценевого продукта.

ss SU ... 1177297

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{N-CH}_2 \text{CH}_2 \text{NH}_2 \end{array}$$

который янияется промежуточным продуктом для синтези полиэтиленимии.

Цель изобретения — поньшение выкода 1·(2-аминоэтии) азиридина, упрощение технологии его получения и поньшение безопасности процесса.

Пример 1. В тректориую круг-15 подошную колбу емкостью 5000 мл. сиябкенную термометром и канельной поронкой, помещлют 1000 г (9,6 моль) д-аминотинотанованна (АССА), ок- ... паждают до 0°C и при этой температуре в течение 6 ч приклинивают 1455 г 652-ной серной кислоты (946 г (9,6 моль) или 526 ми концентрированной серной кислоты и 500 мл поды). После полисто прибанцения серной 25 кислоты реакционную смесь нагренают постепенно до 150-170°C, одновременно отгония поду и накууме подоструйвого насоса, а в конце отгонки подтигивают наслиным насосом 1 ч и полу-30 чают 1525 г (86,4%) сульфоэфира, который затвердевает и не выпинается вз колбы. Соотношение II, SO4: АЭЭА = 1:1.

Полученный сульфорфир АЭЭА порщими по 360 г (2 моль) растворяют 35 при охлаждении в 360 мл 50Х-пого растиора едкого кали, импаниую соль сульфата и гидросульфата калия центрифусируют, а маточный растнор калиеной соли сульфорфира АЭЭА берут для 40 цикличации.

В трехгорлую колбу емкостью 1000 мл, силбженную термометром, газопроводищей трубкой и канельной норонкой, загружают 1000 г 502-ного 45 раствора едкого натра, нагревяют до 140-150°С и при этой температуре пропускают подиной пар и одновременно приканывают 500 ми маточного раствора канцевой соли, скорость отгонки 50 дистипията регунируется скоростью приканывания маточного растнора канцевой соли сульфоэфира. Температура отгонки дистипията 100-120°С. Таким образом, обрабатывают несь сульфоэфир 55 и попучных 2,5 и дистипата.

Полученный дистиплит насыщиют тверным едким натром, по верхнего

споя так и не получают. Продукт остается и кубе, перхиий слой которото с подящым наром не голитея. Этот перхиий слой отденяют, сущат бенчотим и аналичируют. Получают 750 г густого полимерного продукта.

II ример 2. В четырехгоричо колбу емкостью 5000 мл, спабженную мешликой, обративы холодиньником, канельной воронкой и термометром, лсса (апом 1,11) т 5111 товжедтве -перимент йотс неп и зоб од темпери. туре в течение 6-8 ч приклимпиют 2483 г 652-ного раствора серной кислоты (1633 г (16,65 моль) или 882 мл конц. И₂ SO₄ и 850 ми поды). Затем из реакционной массы отгоният воду в накууме масляного плсоса и температуре бани 160-170°C, остаток - густую горячую массу сульфоэфира АЭЭА, іньпиният на протинень и получают 2000 г (почти количественный выход), который затвердевает. Соотношения H_2SO_4 : ADDA = 1,5:1.

460 г сульфорфира АЭЭА порциями при перемешнании и оклаждении добанляют к 500 г 502-ного раствора кОП, вынавший К, SO, отделяют на центрифуге, маточный раствор калиеной соли сульфорфира АЭЭА используют для цикличации. Таким образом, переводят весь сульфорфир и получают 2000 ми маточного раствора каниеной соли сульфорфира.

В трехгорлую колбу емкостью 2000 ми, снабженную газоподводящей трубкой, термометром, клиельной поронкой и писходящим колодильником, загружают 50%-ный раствор NaOH

(1500 г NaOII и 1500 ми воды), нагренают баню до 140-150°С и при этой температуре пропускают подиной нар, одновременно ведут приканыла- ные маточного растнора калиеной соли суньфоэфира АУУА с такой скоростью, с какой идет отгонка дистипията та. Получают 2000 ми дистипията с температурой отгонки 100-120°С при температуре бани 155-160°С.

Полученный дистиплит илсыщлют при охлаждении твердым едким илтром, пынавший водный слой отделяют от аминого верхнего слои, вычиный слой сущат твердым едким натром, охлаждают до ~10°С, отфильтровывают выпавший гидрат винеразина, остаток перегониют и получают 96 г (10% в

hip at the experience of the copies of the sanorth erm of this bloke but a because in the ofganing constitues are required in name that say represents the representation, вируклог 200 г. (1.92 поды перегнапиото азиностичествочания и при охименения выпом приодинямие и дечеине 4 м. 1 кг. 302-иого подпого растпора серной кислоти (3,06 монь). Восле повного приозмения раствора серной виспоты из реакционной сисси отроиных воду в выкууме подоструйного насоса, остаток воды подгигинавес и вакууме масивного васоса при тевиературе бали 170-180°С. Гороний суньфорфир (460 г) политивот на протинень на вержаневщей стави, окнаждают, раскашавают на куски п -пфидант и инпоненения од тапар исших банках. Соотношение II,80; : :ATDA - 1.6:1.

10

20

460 г супьфофира АЭА дооливия порциям при перемешилини и ехнаждения к 1 : 502-ного растнора кой. Вутим растнор центрифуспруют от осадка супьфата кания, источный растпор используют для цикиссиции.

В трехгориую колбу сикостью 2000 ми, силбженную глаоподнодощей грубкой, канельной поронкой, термо-метром, погружениям в жидкость, понещают 1 и 502-ного растнора Мабі, нагревыют до 150°С и затем пропуска-ют подиной пар и прикливилыт ристнор клиненой соии суньфоэфира. Скорость прикливьания устанализивают ранной скорости отгонки так, чтобы масса растнора и колбе сохранилась притопной. При этои получают 580 ин дистипиять с температурой отгонки 110-120°С.

К охазжденному дистипнату при ох 45 наждении пъдов и подой и переневния и выдов и переневния или доблиният твердую щеность до настанстви, отденяют исполняни явинняй слой, сумат твердой щеностью, охиждатым доблиний инператии-гидрат 50 отфинатроныния (25 г или 22%), к финатру доблиният сиона твердую щелючь, охиждают. Если ослдок ири ох лаждении до $(-4) = (-40)^{6}$ С ооныме из измении до $(-4) = (-40)^{6}$ С ооныме измении до $(-4) = (-40)^{6}$ С о

A principal of the first пывот растор, от в или поста . Chatering a componential and the local property of the second ${\cal C}_{\rm c}$ ене полит в Веле чет получ в стальт в гори оматадочин и перемещивании выськи за повычкой доогновог и течение в и по каничи 104 г. С. почь) АЭЭА, Поихуюнвые растиор перешигиег в одногораум конбу и в вакууне водострунного васоса отгониве поат, а чатем выгрен во до 170-180°C в течение 2-3 ч по чонного уданения воды, индепиняенся в процессе этерификации. Получениую протранцую ютькую жидкость написают и сориссы воде на везавинческия претивень, где она постепенно запристыванпонявлется в продукт с т. пп. 125 г. 130°C. Выход 250 г. Соотновечн II, SO. : ATOM - 2:1.

В стакий с кончитион возванией попинают 50%-ими растнор кон С200 г КОП + 200 ин 0,0) и добанивот неболь-- офанки портрыми при охнаждении супьфоэфир АТЭА. Реакционную сиссъ центрифугируют от выпавшего осадка супьфата и гнуросуньфата капан. Йолученный осадок диажды проминают истопъвани порциями поды. Соединению фильграты Ване506 индиния и миник он тончиваод ра́стнор подивѝ сукого кани. Причен скорость прибавиения устанавинается рянной скорости отголки подного расттогледый "ганманская крынца кры 400 ми дистиписта, содержащего 107 димера этинешмина. Выход див ра этиленимина. Выход' дивера этинешнына состанивет 40% на сърой продукт, а на инделения 26%.

Пример 5. В четыректориую колбу емкостью 5000 км, силоженную мешалкой, образнам колодинышьом, канельной пороштой и термометром, энгружинг 1280 г (12, 3 монь) АээА, охнаждают до О°С и при этой тенне-ратуре приклименот в течение 2 ч 4198 г 652-ного раствора сервон кислоты (2690 г. (27,45 монь) пон 1462 ми коик. И,504 + 1448 ти И,0], температуре реакционной спеси $50^{3} G_{\odot}$ а темифратура бали О"С. Вреги прикличнания 4-6 ч, чатем поду отгонивет в накумые подострубного насоса, оставок - на мастиной бане при температуре бали 160-120°С. Городий сустой супьфесфир — 2003 вывиняют на противень, получают

20

35

one is a coropial decimal to ever person operation of the C_{\bullet} , coordinately B_{\bullet} for $A \in A \cap A \cap A$.

По сучения сучью фир раздения 5 на посети частей, растнориют какдую часть при охнаждении и 500 ки 50%-1 ого растнора кОИ, инпаниую сонь огдендат центрифугированием, заточные растноры капиевой соли сунь- 10 фозфира АУА соединиют и понучают 3 и, который данее используют для цикинации.

В трехгорную колбу сикостью З л, силбжениую газоподнодняей трубкой, тернометрон, канельной воронкой, и вискодиции холодинышком, загружног З лг 502-ного раствора ВаОВ СС500 г ИлОВ с 1500 ми воды), нагреньют до 140-150°С, при этой температуре пропускают подняой пар в однопременно прикламиниют 1 и маточного раствора каниеной соли суньфорфира АЭЭА и отбирают 1 и дистилията с т. кии, 115-122°С.

Анапогичную элгручку NaOH повтоpuor ron para. Ha neero (1 n) marouвого раствора каниевой соив сущьюфира после дикинзации NaOII получают 3 и дистинита (с каждой порции по 1 е) допера этиненивина с концентрациен 152. Выход на водный раствор составляет 43,5%. Полученный дистипист насышног твердой NaOH ври охильдении, отделнот испивний аминимі спой, суват твердой NaOll, окильщиет до -4°С, отденног выплиний гидрат инперацина (260 г), маточник перегонног и получног 300 г (302) димера этиненимина с т. кин. $48-50^{\circ}$ C/40 MM pr. cr., $n_{\rm p}^{26} \approx 1.4560$.

Пример 6. В четыректориую колбу евкостью 5000 мл, стабженную межанкой, обративм колодинышком, кличный поронкой и термометром. пагружные 1000 г (9,6 монь) АЭЭА и при охилждении (ацетои - углекислота) до (-10) - (-20)°C приканывают и течение 6 ч. 3618 г. 652-ного растлора сериой кислоты (2352 г (24 моль) **50** конц. В., 50, или 1278 мл + 1266 гиг nonul, florar nonnoro apatannenna сериов виспоты по реакционной емеси отгонных воду в ракууме водоструйного высоса при температуре бани 170°C, остатки воцы и И,30, отгонит в накумие насинного насоса при темneparype than 200°C, Ocraros - pyc-

тую и по у сульфо фира АЛА, пи ружлва гореней на матирования противень (3 кг), которы при стоими загиер-5 денает. Попучения супьфо фир денят на восемь частей (кажды часть 460 г). Соотношение В₂SO₄ : АЛА ≈ 2,5:1. 360 г (2 конь) суньфофира АЛА прибанына при охлаждении и перемещина 10 ини к 360 г 502-ного растиора кОИ [180 г (3,2 конь) кОВ + 180 ки поды]. Вутияй растиор кашерой сони суньфоэфира АЛА центрифучируют от осадка суньфата кания, маточный растиор казуют для цикцизации.

Попучнот на всего сульфоэфира 2 и маточного раствора калиеной сони сульфоэфира АЭЭА темного циста.

В трехгориую колбу сыкостью 2000 ми, спабженную гизоподподищей трубкой, кинельной поронкой, термометром и инсходищим колодильником, nosemant 502-mil paernop NaOII [1500 r NaOII (37,5 моль) + 1500 мл поды], пагренают до 150-160°C и при этой температуре приклимильт 500 -600 ви маточного растнора калиеной сопи супъфоэфира, попученного из днух порций, и однопременно пропускают подшиой пар. Скорость прикапынаини устанавливают равной скорости отгонки так, чтобы масса растнора и колбе сохранилась постоянной. При этон собирают 1000-1500 ин дистипията при температуре отголки 108-118°С. Всего из четырех двойных порций собирают 4000 ми дистилита димера этипеничний с концентрицией 15-22% (п водном растворе содержится около 600 г довера этиневивана или 102-ный ныход на подный раствор).

В термостойкую 3-интроную плоскодонную колбу помещиют 1000-1500 мл. 45 інолученного дистилията и при охнаждении льдом и подой приблилиот порцияви твердый едкий натр до илсыщеиня. Вынавший перхиий аминивай слой от отделяют, получают 170-190 г (с четырех порций получиют /00-800 г). Водиый щеночной раствор используют дия спедующей цикинчиции супъфорфире. Объединенный аминивай слой подсушинают твердой щеночью и станит и колодиньник на вочь. Ва спедующий день напанай гидрат инперации и воду отдениот, попушнот 100-150 г гидрата инперазина и 100 г воды.

Пример 7. В четыректориую колбу емкостью 5000 ыл, силбженную нешилкой, обративы колодинынком, канельной поронкой и термометром, лагружают 1000 г (9,6 моль) АЭЭА и при охлаждении (ицетои - углекислота) при -10°С приканывают в течение 6 ч 3618 г 652-иой сериой кислоты. Восла полного прибличения сариой кислоты из реакционной смеси отгозиют поду и накууми водоструйного насося при температуро бани 170-180°С, остатки воды подгленимот масиним илсосом при томпоратуро бана 180-200°С. Остаток - густую массу сульфоэфира АЭЭА, выгружиют на противень 25 (3 кг), долит на восомь частей (каждая часть 360 г). Соотношение 11, SO 4 1 ADDA - 2,5:1.

360 г (2 моль) сульфорфира АЭЭА прибавляют при охлаждении и переме-

винати в бол 50° ного раствора KOH [120 r (3.2 Smith) KOH + 120 Set П, О Д. Мутивы рассиор каниснов соон сульфозфира АТЭА центрифутируют от осидка сунырага каши, осидок произвают 2х 100 км воды, маточный растнор калиеной сош суньфомрира АЭЭА и прованнае пода соединит и использу-10 кот дон покличанов.

Попучлыт из всего супъроврира і и маточного раствора клиненой соин сульфоэфира АЭЭА темного циста.

В трехгориую колбу омкостью 3 л. 15 сиабжанную канельной поронкой, термометром, гачоподподнаей трубкой и инсходищим хонодиньшиком, энгружиют 3 кг 50%-ного растворя МаОИ, нагреравт до 150-160°С и при этой температуре пропускают водяной пар. однопроменно приклимент 500-600 мг мгточного раствора камисной соли супьфонфира АЭЭА. При этом собирают 1000 ви дистипита при температуре отгонки 108-122°C. Всего собирава -инипература в приняти димера этинепинина с концентрацией 142. В этом подином растноре содержится 770 г или нох выхода димера этиненимина.

Составитель В.Терешии Техред С.Мигунови

Редактор В. Яцопа

Корректор О. Тигор

3akan 5462/22

Tupam 384

Подписное винини Госудирственного ковитсти СССР

по делам изобретений и открытий 113035, Москва, Ж-35, Раушская ваб., д. 4/5

филиан ИИИ "Натент", г. Ужгород, ун. Проектвая, 4

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BEST AVAILABLE COPY